

## 製鋼スラグにおける燐酸の分配

著者	北村 信也, 柴田 浩幸, 斎藤 伸也
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	62
号	1/2
ページ	24-29
発行年	2007-03-01
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/40566">http://hdl.handle.net/10097/40566</a>

# 製鋼スラグにおける燐酸の分配

北村信也\*<sup>1</sup>, 柴田浩幸\*<sup>1</sup>, 斎藤伸也\*<sup>2</sup>

Partition of Phosphorous Oxide in Steelmaking Slag

BY SHINYA KITAMURA, HIROYUKI SHIBATA AND SHINYA SAITO

Most of the steelmaking slag compositions are located in  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$  saturated region, and it is known that in solid  $\text{C}_2\text{S}$  phase,  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{C}_3\text{P})$  can be dissolved. By using this phenomenon, during the dephosphorization treatment,  $\text{P}_2\text{O}_5$  in liquid slag phase can be kept in low concentration as it dissolves in the precipitated solid  $\text{C}_2\text{S}$  phase. In this report, mineral structure and phosphorous content in each phase were investigated by EPMA for hot metal dephosphorization slag and BOF decarburization slag. The following results were obtained; (1) in the as received granular dephosphorization slag, the basicity in the observed area did not increase although the basicity by chemical analysis increased. In the annealed dephosphorization slag and BOF decarburization slag, the basicity in the observed area were almost the same value as the basicity by chemical analysis, (2) in hot metal dephosphorization slag, partition ratio of phosphorous between liquid slag and  $\text{C}_2\text{S}$  phases increased as the increase in the basicity and their values were very similar to that observed in laboratory experiments, although the partition ratio in BOF decarburization slag were very high. According to these results, the importance to increase the lime dissolution rate in slag can be pointed out for hot metal dephosphorization treatment.

(Received November 29, 2006)

**Keywords:** hot metal dephosphorization, BOF, slag, dicalcium-silicate, basicity

## 1 緒言

鉄鋼精錬では成形性や溶接部靱性向上のため低燐化技術の開発が進められて来た。しかし、環境リサイクルの観点や将来的な高炉での劣質原料使用による溶銑燐濃度の増大を視野におくと、より少ないスラグ量で効率的な脱燐技術の開発が必要となる。

著者らは、低塩基度高酸素ポテンシャルとスラグリサイクルを組み合わせた脱燐方法の実用化を推進してきた [1] が、この中でスラグが  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$  と略す) 飽和組成に入ると脱燐効率が急激に向上する現象を見出した [2]。固相である  $\text{C}_2\text{S}$  へ  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{C}_3\text{P}$  と略す) が固溶できる事は状態図からも明らかであることから、これは、液相スラグ中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  が、晶出した固相に吸収され液相中

Table1 Composition of hot metal dephosphorization slag (mass%)

No	T.Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C/S	Temp.(K)
1	6.86	44.91	29.25	4.33	7.41	3.34	0.86	1.54	1682
2	6.82	47.07	26.29	4.48	7.85	2.89	0.86	1.79	1688
3	7.61	47.91	20.98	4.07	6.97	3.94	4.48	2.28	1679

Table2 Composition of decarburization slag (mass%)

No	T.Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C/S	Temp.(K)
10	13.0	46.5	18.7	2.25	5.7	4.2	2.2	2.49	1906
11	13.0	44.0	21.1	2.16	6.2	4.3	2.6	2.09	1902

\*<sup>1</sup> 東北大学多元物質科学研究所

\*<sup>2</sup> 東北大学大学院工学研究科

の  $P_2O_5$  濃度が低減したためと解釈できる。この現象を活用すれば、将来の環境変化に備えた新しい脱磷技術の開発につながる可能性があるが、実操業では、この組成域のスラグを用いても脱磷効率が向上しない結果も多く脱磷反応の進行に応じたスラグ形成過程の解明、つまり、どのようなパスでスラグ組成を変化させて  $C_2S$  飽和組成に入れるかという速度論的解明が必要と考えられる。

そこで、本シーズの発現条件を解明するために、実機スラグでのスラグ組織と各相中の磷濃度を調査した。

## 2 調査方法

調査に供したスラグは新日本製鉄室蘭製鉄所で採取した溶銑脱磷スラグと、日新製鋼呉製鉄所で採取した転炉脱炭スラグである。組成を Table1,2 に示す。脱磷処理は脱珪しない溶銑を用いて上底吹き (LD-CB) 転炉で行っている。転炉脱炭は脱磷していない普通溶銑を用いて上底吹き (LD-OB) 転炉で行っているが、溶銑 [Si] が高いため低塩基度操業となっている。いずれも蛍石は用いていない。スラグ採取方法の詳細は不明であるが、処理後に鉄棒に付着させて炉内から採取したと思われる。

このスラグから塊状部分を樹脂に埋め込み乾式研磨を施した後、EPMA に供した。また、溶銑脱磷スラグは粉碎し粒鉄を磁選で除去した後に白金坩堝中に装入し加熱処理を施した。温度は 1623K, 1648K, 1673K とし、Ar 雰囲気中で 6 時間加熱した。加熱後の試料はすみやかに炉から取り出し坩堝ごと水冷した。

観察されたスラグの SEM 像を Fig.1 に示すが、初晶である  $C_2S$  相以外の部分には多くの微細な相が見られる。これは冷却時の相変態により析出したもので高温では液相であったと考えられるため、点分析で得られた各相の組成と画像解析で得られた各相の面積率より液相組成を推定した。観察した視野は約  $175 \times 250 \mu m$  であり、この中で上記の液相組成 (視野平均液相組成) の他に、視野全平均組成、 $C_2S$  晶出率を求めた。

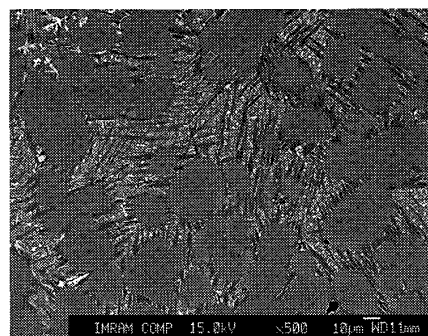


Fig.1 Typical SEM image of annealed dephosphorization slag.

## 3 調査結果

### 3.1 スラグ組成

視野全平均組成を分析値と比較した結果を Fig.2 に示す。採取ままの塊状溶銑脱磷スラグでは、分析塩基度 ( $CaO$  と  $SiO_2$  の質量パーセント比をここでは塩基度と称する) が増加しても視野平均塩基度は増加していないが、加熱した溶銑脱磷スラグや転炉脱炭スラグでは分析塩基度と視野平均塩基度とは、ほぼ対応している。これは、溶銑脱磷スラグには未滓化の  $CaO$  が存在していて、採取ままの塊状部は滓化した部分だけを観察しているためと思われる。逆に、加熱時には塊状部だけでなくすべてを混合し粉碎しているため、加熱により分析組成に近い値となったのであろう。一方、転炉脱炭スラグは採取ままでも分析値に近い値となっており、溶銑脱磷に比べると滓化が充分に進んでいることが認められる。尚、脱

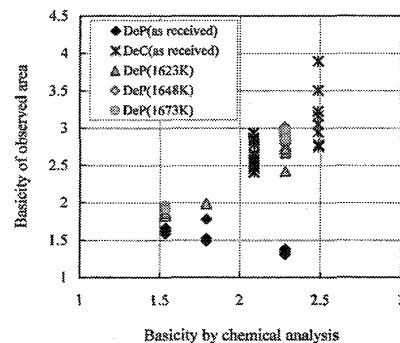


Fig.2 Relation between basicity of observed area and basicity by chemical analysis.

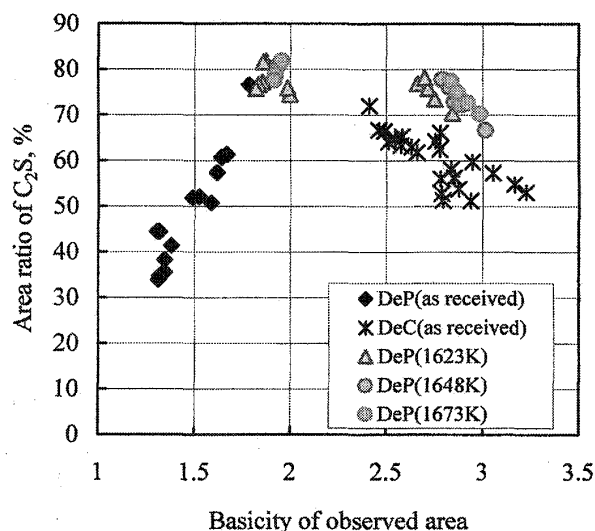


Fig.3 Relation between basicity of observed area and area ratio of  $C_2S$ .

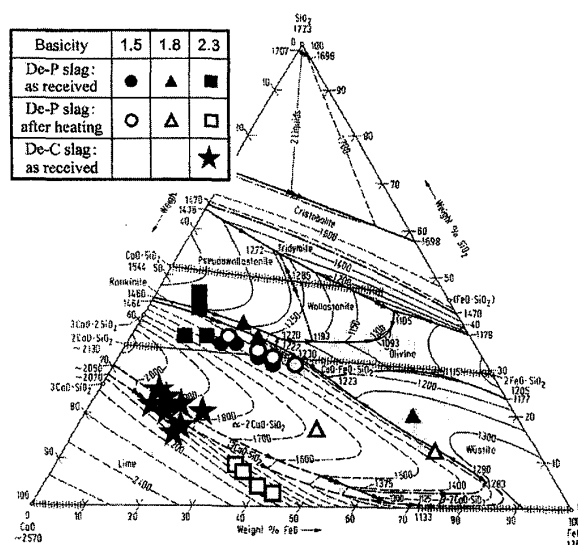


Fig.4 Average composition of observed area for each slag.

燐スラグに対する加熱温度の差は認められなかった。Fig.3 には  $C_2S$  晶出率と塩基度の関係を示すが、塩基度が約2の場合に  $C_2S$  晶出率が最大になっている。CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系状態図には、塩基度の上昇とともに  $C_2S$  飽和領域が高 FeO 側に張り出す、いわゆるノーズが見られるため、FeO 濃度がほぼ同じであれば塩基度の上昇とともに  $C_2S$  晶出率が増加し、ノーズを過ぎるとやや低下する傾向になることは妥当である。各スラグの分析組成、視野全平均組成を上記3成分系に換算した結果を Fig.4 に示す。実際のスラグには MgO, MnO 等を含むため3元状態図とは一致しないが、塩基度の高い溶銑脱燐スラグでは加熱によってノーズより高塩基度側に組成が変化しているのに対して、転炉脱炭スラグは採取ままでも高塩基度側に位置している事がわかる。

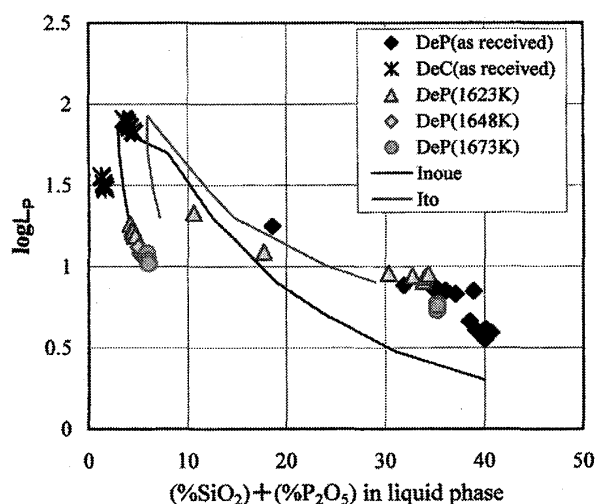


Fig.5 Influence of liquid phase composition on distribution ratio.

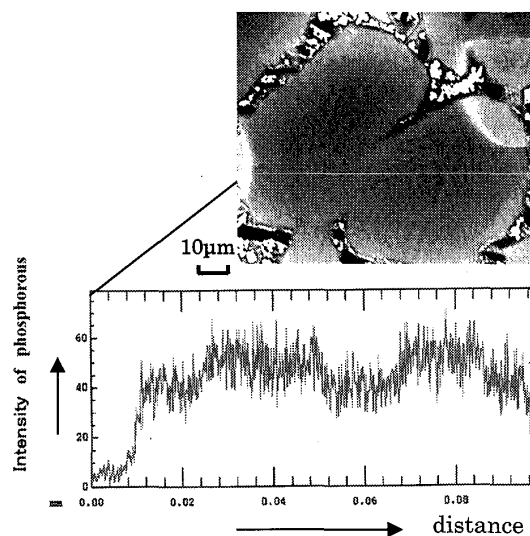


Fig.6 Phosphorous content of  $C_2S$  in as received hot metal dephosphorization slag.

### 3.2 磷酸分配

C<sub>2</sub>S 相中と液相中の磷濃度の比（固液分配比）を実験室で得られている値 [3, 4] と比較した結果を Fig.5 に示す. ここで横軸には視野全体組成の値を用いた. 溶銑脱磷スラグは, 加熱により塩基度が上昇するのに対応して固液分配比も増加し, 絶対値も含めてほぼ実験室での結果と類似している. Fig.6 に採取ままの溶銑脱磷スラグの SEM 像を示すが, Fig.1 に示した加熱後のスラグや転炉脱炭スラグに比べると不均質であり, 磷酸濃度は粒子の外周部の方が低い.

一方, 転炉脱炭スラグの固液分配比は極めて大きい. 基礎実験では分配比の温度依存性は小さいと言う結果が得られているのに対し, 転炉脱炭スラグは, ほぼ同一塩基度での加熱後の溶銑脱磷スラグに比べて非常に大きな分配比を示している点は注目される.

Fig.7, 8 には液相中と C<sub>2</sub>S 相中の磷濃度と分析塩基度の関係を示す. 加熱した溶銑脱磷スラグの分配比が大きくなるのは, C<sub>2</sub>S 相中の磷濃度が上がるためではなく液相中の磷酸濃度が低下するためである事がわかる. また転炉脱炭スラグの分配比が大きい理由も液相中の磷酸濃度が低いためである.

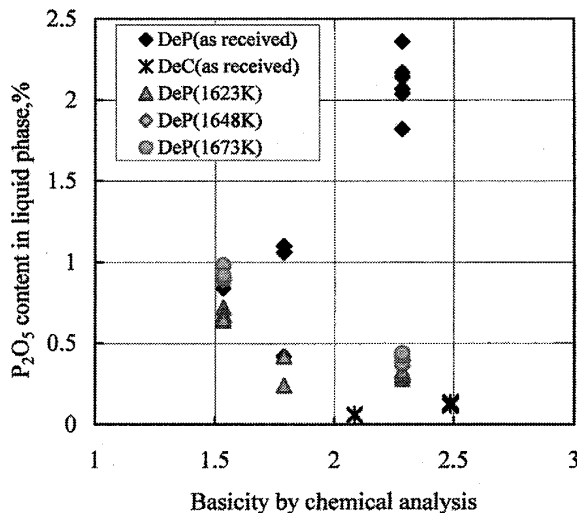


Fig.7 Comparison of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in liquid slag phase for various slag.

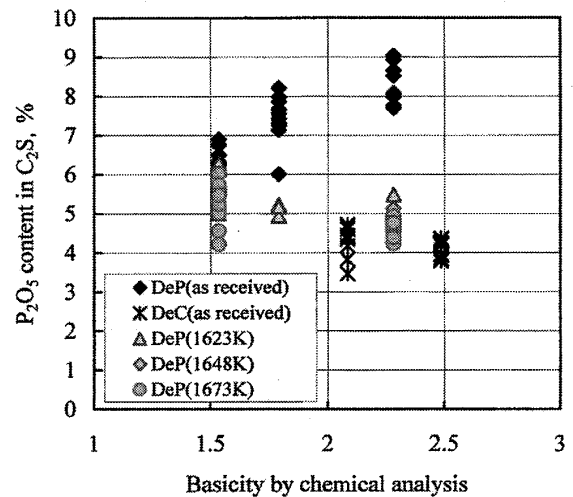


Fig.8 Comparison of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in C<sub>2</sub>S phase for various slag.

## 4 考察

### 4.1 滓化速度に関する考察

今回の調査では, 溶銑脱磷スラグで加熱の有無によらず液相と C<sub>2</sub>S 相間の分配比はいずれも基礎実験で得られた平衡値に近く, 最も大きな相違点は採取ままの塊状溶銑脱磷スラグでは分析塩基度にして視野平均塩基度が低く, 生石灰の滓化が不十分な点である. 生石灰の滓化速度 (溶解速度) は, すでに (1) 式が報告されている [5].

$$-dr/dt = \{(k \cdot \rho)/(100 \cdot \rho_s)\} \times \Delta (\%CaO) \quad (1)$$

ここで,  $r$  は生石灰直径 (cm),  $\rho_s$  は生石灰密度 (g/cm<sup>3</sup>),  $\Delta (\%CaO)$  は熔融スラグ中の (CaO) 濃度と飽和 (CaO) 濃度との差であり,  $k$  は (2) 式で表される.

$$k = 0.384 \times \rho^{0.36} \times \eta^{-0.36} \times D^{0.67} \times d^{-0.31} \times U^{0.67} \quad (2)$$

ここで,  $k$  は物質移動係数 (cm/s),  $\rho$  はスラグ密度 ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\eta$  は粘度 (poise),  $D$  はスラグ中拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $d$  は代表長さ (cm),  $U$  は相対速度 (cm/s) である.

この式に従い, 各温度条件における滓化速度を試算したが,  $\Delta(\% \text{CaO})$ ,  $\rho_s$ ,  $\rho$ ,  $d$ ,  $U$  は一定として, 拡散係数と粘度の温度依存性のみを考慮した. 計算結果を Fig.9 に示す. これより溶銑脱燐条件である 1673K に比べると転炉脱炭条件である 1923K では滓化速度が 5 倍も大きくなることがわかる. これは, Fig.2 に示した結果の妥当性を支持するものであり, 溶銑脱燐条件で滓化を進めるには生石灰の粒径を通常の 1/5 以下にする必要がある.

## 4.2 燐分配に関する考察

Fig.10 には溶鉄とスラグ液相との間の燐分配を, Fig.5 で示したスラグ液相と  $\text{C}_2\text{S}$  相との燐分配と比較したものである. ここで, M は溶鉄, LS はスラグ液相, SS は  $\text{C}_2\text{S}$  相を示す. これより, 溶銑脱燐の場合は溶鉄-スラグ液相間の方がスラグ液相- $\text{C}_2\text{S}$  相間よりも大きいものに対して, 転炉脱炭では, 逆にスラグ液相- $\text{C}_2\text{S}$  相間の方が溶鉄-スラグ液相間よりも大きくなっている. これは, 液相スラグの脱燐能に対して温度の影響が大きいこと, 高温の転炉脱炭では液相スラグ中の燐酸は高濃度にはなりえず  $\text{C}_2\text{S}$  相に優先的に入るためと考えられるが, 精錬中の温度履歴, スラグ組成変化が複雑にからみあった結果であろう.

## 5 結論

溶銑脱燐スラグと転炉脱炭スラグの組織を調査した結果, 以下の知見を得た.

1. 採取ままの塊状溶銑脱燐スラグでは, 分析塩基度が増加しても視野平均塩基度は増加していないが, 加熱した溶銑脱燐スラグや転炉脱炭スラグでは分析塩基度と視野平均塩基度とは, ほぼ対応する.
2. 溶銑脱燐スラグでの  $\text{C}_2\text{S}$  相中と液相中の燐濃度の比 (固液分配比) は, 加熱により塩基度が上昇するのに対応して増加し, 絶対値も含めてほぼ実験室での結果と類似しているが, 転炉脱炭スラグの固液分配比は実験室で得られている値よりも極めて大きい.
3. 加熱した溶銑脱燐スラグの分配比が大きくなるのは,  $\text{C}_2\text{S}$  相中の燐濃度が上がるためではなく液相中の燐酸濃度が低下するためであり, 転炉脱炭スラグの分配比が大きい理由は液相中の燐酸濃度が低いためである.

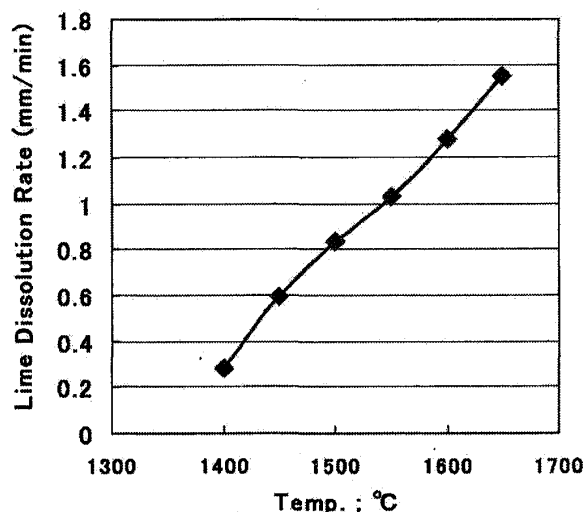


Fig.9 Influence of temperature on lime dissolution rate.

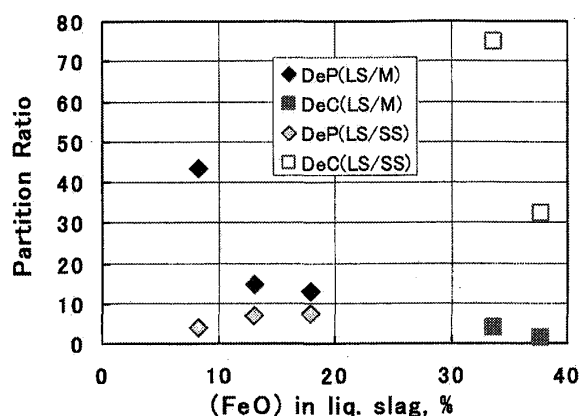


Fig.10 Comparison of phosphorous distribution ratio between molten metal to liquid slag and liquid slag to  $\text{C}_2\text{S}$  in various conditions.

これより, 溶銑脱燐の効率を上げるには生石灰の滓化促進が必要である事がわかった.

## 文 献

- [1] Y. Ogawa, S. Kitamura, H. Hirata, and M. Yano. *Steel Res. Int.*, Vol. 74, p. 70, 2003.
- [2] 佐々木直人, 内藤憲一郎, 出本庸司, 北村信也. 鉄と鋼, Vol. 88, p. 300, 2002.
- [3] 伊藤公久, 佐野信雄. 鉄と鋼, Vol. 68, p. 150, 1982.
- [4] R. Inoue and H. Suito. *ISIJ International*, Vol. 46, p. 174, 2006.
- [5] 松島雅章, 矢動丸成行, 森克巳, 川合保治. 鉄と鋼, Vol. 62, p. 182, 1976.